

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/14

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

11

Offenlegungsschrift 28 32 253

21

Aktenzeichen:

P 28 32 253.4

22

Anmeldetag:

22. 7. 78

23

Offenlegungstag:

31. 1. 80

31

Unionspriorität:

32 33 31

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Formschaumstoffen

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Meyborg, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 5088 Odenthal;
Mormann, Werner, Dipl.-Chem. Dr.;
Grögler, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr.; Schwindt, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.;
5090 Leverkusen

DE 28 32 253 A 1

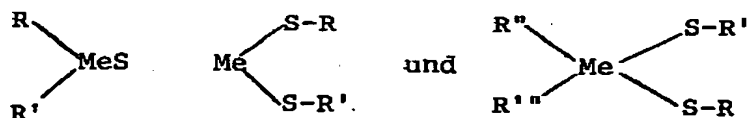
DE 28 32 253 A 1

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern mit kompakter Oberfläche und zelligem Kern sowie integraler Dichteverteilung über den Querschnitt der Formkörper durch Umsetzung eines schäumfähigen Reaktionsgemisches aus
- 5
- A) Polyisocyanaten,
- B) höhermolekularen und/oder niedermolekularen Verbindungen mit durchschnittlich mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, in
- 10 Gegenwart von.
- C) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion sowie
- D) Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren an sich
- 15 bekannten Zusatzstoffen,
- in einer geschlossenen Form unter den Bedingungen der Formverschäumung, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) aliphatische und/oder alicyclische Polyisocyanate und als Komponente C) Katalysator-Kombinationen aus
- 20
- (i) einem Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, insbesondere Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumhydroxid und
- (ii) einer Metallverbindung eingesetzt werden; wobei
- 25 man als Metallverbindung das Acetylacetonat von Eisen, C₁-C₈-Alkoholate, Phenolate, Enolate und/oder Acetylacetonate von Metallen der 4. Haupt-

gruppe oder schwefelhaltige Verbindungen von Metallen der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente verwendet, bei welchen der Schwefel direkt an das Metallatom gebunden ist.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindungen solche der folgenden allgemeinen Formeln eingesetzt werden:



wobei

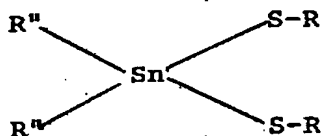
- 10 Me Zinn oder Blei darstellt,

R, R', R'' und R''' gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder linearen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkylgruppen substituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen gegebenenfalls mit C₁-C₆-Alkylgruppen substituierten Phenylrest stehen.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii) zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii) Verbindungen der allge-

meinen Formel



in welcher

5 R für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest
mit 8 bis 12 C-Atomen und

R'' für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest
mit 4 bis 8 C-Atomen stehen,

eingesetzt werden.

- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß als Katalysator eine Kombination aus Kaliumhydroxid
und Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid eingesetzt wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Sft-kl/AB

Verfahren zur Herstellung von Formschaumstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von witterungsbeständigen Polyurethan-Schaumstoffen, die praktisch nicht vergilben. Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Verwendung
5 neuartiger Katalysatoren für die Polyadditionsreaktion.

Schaumstoffe auf Basis von Polyisocyanaten, z.B. Polyurethanschaumstoffe mit einer dichten Außenhaut und einem zelligen Kern, wie sie gemäß der Methode der Formverschäumung (DE-AS 1 196 864, DE-AS 1 694 138 und FR-PS
10 1 559 325) erhalten werden, eignen sich vorzüglich für die Serienherstellung von Leichtbaukonstruktionen, z.B. für den Möbel-, Fahrzeug- und Hausbau, bzw. von elastischen Formteilen wie Kissen, Stoßdämpfer oder Schuhsohlen. Die Polyurethan-Formkörper werden hergestellt, in-
15 dem das schäumfähige Reaktionsgemisch, das aus Polyisocyanaten, Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyana-

ten reagierende Wasserstoffatome tragen, und Zusatzstoffen besteht, in geschlossene, temperierbare Formwerkzeuge gefüllt wird, in denen es anschäumt und - stark verdichtet - erstarrt. Der Kunststoff füllt das Werkzeug exakt aus und bildet die Werkzeuginnenflächen genau ab.

Die bisher im Markt angebotenen harten und halbharten Polyurethanschaumstoffe sind im wesentlichen Polyadditionsprodukte von aromatischen Polyisocyanaten mit Polyäther- oder Polyesterpolyolen. Derartige Formkörper weisen zwar ein hohes mechanisches Wertenniveau auf, das sie für viele der obengenannten Anwendungen geeignet macht. Ein Nachteil all dieser Formteile ist aber, daß sie bei Witterungseinfluß vergilben und zusätzlich an der Oberfläche infolge chemischen Abbaus aufrauen, so daß die Formteile für erhöhte Ansprüche mit einer schützenden Lackschicht versehen werden müssen.

Es ist bekannt, daß Polyurethane auf Basis aliphatischer oder alicyclischer Isocyanate diese Vergilbung nicht zeigen. Jedoch scheiterten bisher alle Versuche zur Herstellung von Polyurethan-Formschaumstoffen auf Basis aliphatischer und alicyclischer Isocyanate an der Katalyse. Da es bei der Herstellung von Formschaumstoffen nicht möglich ist, durch nachträgliche thermische Behandlung eines Formkörpers den typischen Aufbau mit kompakter Außenhaut und zelligem Kern, bei dem die Dichte von den Wandungen aus zur

Formteilmittle hin ständig abnimmt, zu erhalten, muß die Reaktion durch geeignete Katalyse so geführt werden, daß nach einer kurzen Liegezeit des flüssigen Gemisches der Ausgangskomponenten die Reaktion beginnt
5 und schon nach wenigen Sekunden - in denen das Material aufschäumt und erstarrt - beendet ist. Nur so ist gewährleistet, daß infolge von Kondensation des Treibmittels an den Wandungen der Form und Verdampfung des Treibmittels im Innern des Formteils der gewünschte typische Dichtegradient des Formteils entsteht.
10

Es wurde nun gefunden, daß sich hervorragende harte und halbharte Formschaumstoffe, die bei Witterungseinfluß praktisch nicht vergilben und auch nur sehr geringen chemischen Abbau durch Bewitterung zeigen,
15 herstellen lassen, wenn als Polyisocyanate aliphatische und/oder alicyclische Isocyanate verwendet werden, zusammen mit aminfreien Katalysatorkombinationen aus Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden und bestimmten organischen Metallkatalysatoren.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern mit kompakter Oberfläche und zelligem Kern sowie integraler Dichteverteilung über den Querschnitt der Formkörper durch Umsetzung eines schäumfähigen Reaktionsgemisches aus
25

A) Polyisocyanaten,

B) höhermolekularen und/oder niedermolekularen Verbindungen mit durchschnittlich mindestens zwei gegen-

über Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, in Gegenwart von

C) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion sowie

5 D) Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen,

in einer geschlossenen Form unter den Bedingungen der Formverschäumung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Komponente A) aliphatische und/oder alicycli-
10 sche Polyisocyanate und als Komponente C) Katalysator-Kombinationen aus

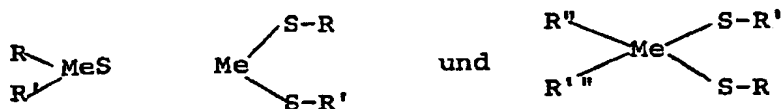
i) einem Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, insbesondere Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumhydroxid und

15 ii) einer Metallverbindung eingesetzt werden, wobei man als Metallverbindung das Acetylacetonat von Eisen, C₁-C₈-Alkoholate, Phenolate, Enolate und/oder Acetylacetonate von Metallen der 4. Hauptgruppe oder
20 schwefelhaltige Verbindungen von Metallen der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente verwendet, bei welchen der Schwefel direkt an das Metallatom gebunden ist und bei welchen die organischen Reste vorzugsweise zumindest teilweise über Schwefelatome mit dem Metallatom verknüpft sind.

25 Erfindungsgemäß geeignet sind solche Metallverbindungen, welche mit den Alkali- bzw. Erdalkali-

droxiden verträglich sind, d.h. ihre katalytische Aktivität während der Polyadditionsreaktion unverändert beibehalten und durch die stark basischen Hydroxide unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen nicht hydrolytisch angegriffen werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Acetylacetonate von Fe, Sn und Pb wie z.B. Dibutylzinn(IV)diacetylacetonat, sowie Phenolate, Enolate und C₁-C₈-Alkoholate von Sn(IV) und Pb. Die in der Polyurethanchemie an sich gebräuchlichen Sn(II)- und Sn(IV)-carboxylate wie Sn(II)-octoat oder Dibutylzinndilaurat sind hingegen für das erfindungsgemäße Verfahren nicht geeignet.

Die Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln werden erfindungsgemäß bevorzugt als schwefelhaltige Metallverbindung verwendet:



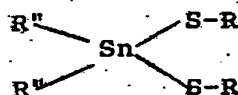
wobei

Me Zinn oder Blei, vorzugsweise Zinn, darstellt,

R, R', R'' und R''' gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder linearen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen, oder einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkylgruppen

substituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen substituierten Phenylrest stehen.

- 5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

- 10 R für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und

R'' für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen stehen.

- 15 Als schwefelhaltige Katalysatoren seien beispielhaft genannt: Dibutylzinn(IV)sulfid, Dioctylzinn(IV)sulfid, Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid, Dioctylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid und Zinn(II)-bis-(2-äthylhexylmercaptid). Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

- 20 Als Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide kommen erfindungsgemäß die Hydroxide von Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr

und/oder Ba in Frage. Bevorzugt sind Na-, K- und Ca-Hydroxid; Kaliumhydroxid ist wegen seiner Löslichkeit in Polyolen besonders bevorzugt.

- Die erfindungsgemäßen Katalysator-Kombinationen werden
- 5 normalerweise in Mengen von 0,005 - 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 : 1,0 Gew.-%, bezogen auf Polyurethanfeststoff, eingesetzt, wobei das Molverhältnis von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid zu metallorganischer Verbindung 6:1 bis 1:6, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, beträgt und das
- 10 Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid vorzugsweise in Form einer 1 bis 40 %igen, vorzugsweise 5 - 15 %igen Lösung in einem niedermolekularen Alkohol vorliegt. Sie können dem Reaktionsgemisch sowohl getrennt als Einzelkomponenten als auch als Mischung der Komponenten zugesetzt werden.
- 15 Bekanntlich können Schaumstoffe durch Polymerisation von Polyisocyanaten allein oder auch durch Polyadditionsreaktion von Polyisocyanaten mit Verbindungen, welche durchschnittlich mindestens 2 Zerewitinow-aktive Wasserstoffatome aufweisen, hergestellt werden, z.B.
- 20 Polycarbodiimid-, Polyisocyanurat-, Polyharnstoff-, Polybiuret-, Polyamid-, Polyallophanat-, Polyurethanschäume, Mischtypen daraus oder sonstige Schäume auf Polyisocyanat-Basis. Besonders geeignet ist das vorliegende Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen mit
- 25 Polyurethan-Gruppierungen.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten
A) kommen aliphatische, cycloaliphatische und hetero-

2832253

2832253

-11-
-8-

- cyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785), 2,4-, und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, sowie alle an sich bekannten Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Uretidiongruppen, Estergruppen, Äthergruppen, Thioäthergruppen und/oder Thioestergruppen enthaltenden Diisocyanate bzw. Polyisocyanate, denen voranstehend erwähnte monomere Isocyanate zugrundeliegen. Erfindungsgemäß können auch NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere aus den erwähnten Isocyanaten und Verbindungen mit Zerewitinow-aktiven H-Atomen (insbesondere Polyestern, Polyäthern, Polyesterpolyäthern, Polythioäthern, Polythioestern und/oder Polythioätherpolythioestern) bzw. auch Mischungen von NCO-Präpolymeren mit den monomeren Isocyanaten (sogenannte Semipräpolymere) eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate einzusetzen.

- Erfindungsgemäß für die Schaumstoffherstellung einzusetzende Ausgangskomponenten B) sind Verbindungen mit

mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen von einem Molekularge-
wicht in der Regel von 400 - 10 000. Hierunter ver-
steht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder
5 Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugs-
weise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen,
insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht
800 bis 10 000 , vorzugsweise 1000 bis 6000 , z.B. mindestens
10 zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis
4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther,
Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Poly-
esteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen
und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt
15 sind:

- a) Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden
Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen,
vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätz-
lich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugs-
20 weise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien
Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Poly-
carbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbon-
säureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische
zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die
25 Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloali-
phatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur
sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome,
substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

- Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte
- 5 ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bisglykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-
- 10 (1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit,
- 15 Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol und höhere Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxyl-
- 20 gruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

- 14 -
- 12 -

2832253

- b) Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Äthylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.
- c) Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren,

Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

- 5 d) Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch
10 Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.
- e) Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die
15 z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können
20 (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).
- f) Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B.
25 die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

- g) Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z.B. Stärke, sind verwendbar.
- 5 Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.
- h) Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditions-
- 10 verfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen (z.B. aus einem Polyäther- und einem Polyesterpolyol)
- 15 durch Verätherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Ätherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist.
- i) Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Poly-
- 20 hydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen
- 25 (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und amino-

- funktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen
- 5 läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 be-
- 10 schrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.
- 15 Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von
- 20 Polyätherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pffropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit. Polyhydroxylverbindungen,
- 25

in welche durch radikalische Pfropfpolymerisation
mittels ungesättigter Carbonsäuren sowie gegebenen-
falls weiterer olefinisch ungesättigter Monomerer
Carboxylgruppen eingeführt wurden (DE-Offenlegungs-
5 schriften 2 714 291, 2 739 620 und 2 654 746) können
mit besonderem Vorteil in Kombination mit mineralischen
Füllstoffen eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylver-
bindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente
10 im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in
vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich ver-
besserten mechanischen Eigenschaften.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden
Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Poly-
15 urethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-
Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I,
1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964,
Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch,
Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München,
20 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbst-
verständlich können Mischungen der obengenannten Ver-
bindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten
reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekular-
gewicht von 400 - 10 000 , z.B. Mischungen von Poly-
25 äthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen,
niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxylver-
bindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungs-
schrift 2 706 297).

Gegebenenfalls erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 400. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 verwendet werden.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutendiol (US-Patentschrift 3 723 392), Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Ricinusöl, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, höhere Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon,

Äthanolamin, Diäthanolamin, N-Methyldiäthanolamin,
Triäthanolamin und 3-Aminopropanol.

- Als niedermolekulare Polyole kommen erfindungsgemäß
auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxy-
ketonen ("Formose") bzw. die hieraus durch Reduktion
erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit) in Frage,
wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehyd-
hydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Kata-
lysatoren und von zur Endiolbildung befähigten Ver-
bindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-Offenlegungs-
schriften 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186,
2 738 154 und 2 738 512). Um Kunststoffe mit verbesserter
Flammwidrigkeit zu erhalten, setzt man diese Formosen
mit Vorteil in Kombination mit Aminoplastbildnern
und/oder Phosphiten ein (DE-Offenlegungsschriften
2 738 513 und 2 738 532). Auch Lösungen von Polyiso-
cyanatpolyadditionsprodukten, insbesondere von ionische
Gruppen aufweisenden Polyurethanharnstoffen und/oder
von Polyhydrazodicarbonamiden, in niedermolekularen,
mehrwertigen Alkoholen kommen erfindungsgemäß als Polyol-
komponente in Betracht (DE-Offenlegungsschrift 2 638 759).

- Erfindungsgemäß werden Wasser und/oder leicht flüch-
tige anorganische oder organische Substanzen als
Treibmittel mitverwendet. Als organische
Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, halogen-
substituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform,
Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluor-
trichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluor-
methan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyl-

- ätker, als anorganische Treibmittel z.B. Luft, CO₂ oder N₂O, in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von
- 5 Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azodicarbonamid oder Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-
- 10 Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

- Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren
- 15 zusätzlich Lichtstabilisatoren mitverwendet. Erfindungsgemäß einsetzbare Lichtstabilisatoren sind:

I. Piperidinderivate

- 4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloyloxy-, 4-Capryloyloxy-, 4-Stearoyloxy-, 4-(8-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyloxy)- und 4-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloxyloxy-, 4-Stearoyloxy- und 4-tert.-Butylphenoyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-
- 20 piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-suberat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-dodecandioat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-sebacat. 4-Capryloyloxy-1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Capryloyloxy-
- 25

5 1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Benzoyl-
amido-, 4-Acryloylamido- und 4-Stearoylamido-
2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 2,4,6-Tris-(2,2,6,6-
tetramethyl-4-piperidyloxy)-s-triazin, 2,4,6-
Tris-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxy)-s-
triazin, 2,4,6-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-pipe-
ridylamino)-s-triazin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-ß-
cyanoäthoxy-piperidin, 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-
lauroyloxy-piperidin und Triacetonaminoxim.

10 II. Benzophenonderivate

15 2,4-Dihydroxy-, 2-Hydroxy-4-methoxy-, 2-Hydroxy-
4-octoxy-, 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-, 2-Hydroxy-4-
benzyloxy-, 2-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-, 2,4,4'-Tri-
hydroxy-, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-, 2,2',4,4'-
Tetrahydroxy-, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-, 2-Hy-
droxy-2'-carboxy-4-methoxy-, 2,2'-Dihydroxy-4-
octoxy- und 2,2'-Dihydroxy-4-dodecyloxy-benzophe-
non.

III. Benztriazolderivate

20 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-
5'-tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert.-
octylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-
methylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-
methylphenyl)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-
25 tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-
butylphenyl)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-
tert.-amylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-

5 amyIphenyl)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3'-sec.-butyl-5'-tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-sec.-butylphenyl)-, 2-(2',4'-Dihydroxyphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-4'-methoxyphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-phenyläthyl-5'-methylphenyl)- und 2-(2'-Hydroxy-3'-phenyläthyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenztriazol.

IV. Oxalanilide

10 2-Äthyl-2'-äthoxy-, 2-Äthyl-2'-äthoxy-5'-tert.-butyl-, 2-Äthyl-4-tert.-butyl-2'-äthoxy-5'-tert.-butyl-, 2,2'-Dimethoxy-, 2,2'-Diäthoxy-, 2-Methoxy-2'-äthoxy-, 2-Methoxy-4'-äthoxy-, 2-Äthoxy-4'-methoxy-, 2,2'-Dioctoxy-5,5'-di-tert.-butyl-,
15 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert.-butyl-, 2-Äthoxy-2'-octoxy-, 4,4'-Di-octoxy-, 2-Äthyl-2'-butoxy- und 4-Methyl-4'-methoxyoxalanilid.

V. Salicylsäurephenylester und -derivate

20 Salicylsäurephenylester, Salicylsäure-4-tert.-butylphenylester und Salicylsäure-4-tert.-octylphenylester.

VI. Zimtsäureesterderivate

25 α -Cyano- β -methyl-4-methoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-4-methoxyzimtsäurebutylester, α -Cyano- β -phenyl-zimtsäureäthylester und α -Cyano- β -phenylzimtsäureisooctylester.

VII. Malonesterderivate

4-Methoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester,
4-Methoxy-benzylidenmalonsäurediäthylester, 4-
Butoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester.

- 5 Die vorgenannten Lichtstabilisatoren werden erfindungs-
gemäß bevorzugt einzeln, aber auch in beliebigen Kom-
binationen verwendet. Besonders bevorzugt werden Pipe-
ridinderivate eingesetzt.

- 10 Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatz-
stoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitver-
wendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natrium-
salze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren
oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Di-
äthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage.
15 Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie
etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylme-
thandisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricci-
nolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als ober-
flächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden, außer-
20 dem äthoxyliertes Nonylphenol.

- Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäther-
siloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage.
Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut,
daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylen-
25 oxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden
ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den

US-Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 558 523.

Die vorgenannten Emulgatoren oder Stabilisatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt einzeln, aber auch in beliebiger Kombination verwendet. Besonders bevorzugt sind Äthoxylierte Nonylphenole, insbesondere ein Nonylphenol mit ca. 6 Äthylenoxid-Einheiten.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flamm- schutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris- chloräthylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -poly- phosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio- statisch wirkende Substanzen sowie Füll- stoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlamm- kreide.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsver- zögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie

fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der US-Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Die Schaumstoffherstellung wird erfindungsgemäß in geschlossenen Formen durchgeführt.

Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die

- Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur
- 5 Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.
- 10 Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-Offen-
- 15 legungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (vgl. GB-Patentschrift 1 162 517, DE-Offenlegungsschrift 2 153 086).

- 20 Die Verfahrensprodukte können in harter Einstellung zur Herstellung von Möbelteilen, Karosserieteilen von Fahrzeugen, technischen Geräten und Bauelementen Verwendung finden, sowie in halbharter bis weicher Einstellung zur Herstellung von Sicherheitspolsterungen
- 25 im Automobilbau, elastischen Schuhsohlen, Stoßfängern usw.

Im folgenden sei das erfindungsgemäße Verfahren bei-

- 28 -

2832253

spielhaft beschrieben. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt. Die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar.

Le A 18 998

909885/0503

Beispiel 1

100 Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 588 mit einer Viskosität bei 25°C von 4300 mPa.s, bestehend aus 35 Teilen eines Polyäthers der OH-Zahl 36, der erhalten wurde durch Anlagerung von Propylenoxid und Äthylenoxid an Trimethylolpropan, und 65 Teilen eines Polyäthers der OH-Zahl 900, der erhalten wurde durch Anlagerung von Propylenoxid an Trimethylolpropan,

3 Teile Äthoxyliertes Nonylphenol als Stabilisator,
0,12 Teile KOH,
0,6 Teile Dibutylzinn(IV)-bis-(dodecylmercaptid),
10 Teile Trifluorchlormethan und
182 Teile eines aliphatischen Polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 28,9 %, und einer Viskosität von 900 mPa.s, das hergestellt wurde durch Präpolymerisierung von Isophorondiisocyanat mit dem obigen Anlagerungsprodukt aus Propylenoxid und Trimethylolpropan (OH-Zahl 900),

werden miteinander vermischt und in eine geschlossene, auf 70°C temperierte Metallform eingetragen. Nach 5 Min. wird das Formteil der Form entnommen. Es ist gut entformbar, hat eine Gesamtrohdichte von 0,6 g/cm³ und eine allseits geschlossene, kompakte Haut.

Die Start- und Abbindezeit wird an einem Teil des Reaktionsgemisches bestimmt, der in eine offene Form ausgegossen wird. Die Startzeit beträgt 33 Sekunden, die Abbindezeit 55 Sekunden.

Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet mit dem einzigen Unterschied, daß anstelle von 0,12 Teilen KOH 0,12 Teile NaOH eingesetzt werden. Die Startzeit beträgt 32 Sekunden, die Abbindezeit 46 Sekunden. Das Material ist gut entformbar.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden anstelle von Dibutylzinn(IV)-bis-(dodecylmercaptid) 0,4 Teile Dibutylzinn(IV)-diacetylacetonat eingesetzt. Die Startzeit beträgt 48 Sekunden, die Abbindezeit 69 Sekunden. Das Material ist gut entformbar.

Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 0,6 Teilen Dibutylzinn(IV)-bis-(dodecylmercaptid) 0,6 Teile Dibutylzinn(IV)-dilaurat eingesetzt werden. Die Startzeit beträgt 105 Sekunden, die Abbindezeit 120 Sekunden. Das Material ist schlecht entformbar und an der Oberfläche klebrig.

Beispiel 5 (Vergleich)

Anstelle von 0,6 Teilen des Mercaptids in Beispiel 1 werden 0,4 Teile Zinn(II)-octoat eingesetzt. Die Startzeit beträgt 22 Sekunden, die Abbindezeit 110 Sekunden. Das Material ist schlecht entformbar und weist eine spröde Deckschicht auf.